

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192205

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
B01J 19/08

(21)Application number : 2000-002091

(71)Applicant : ISE ELECTRONICS CORP

(22)Date of filing : 11.01.2000

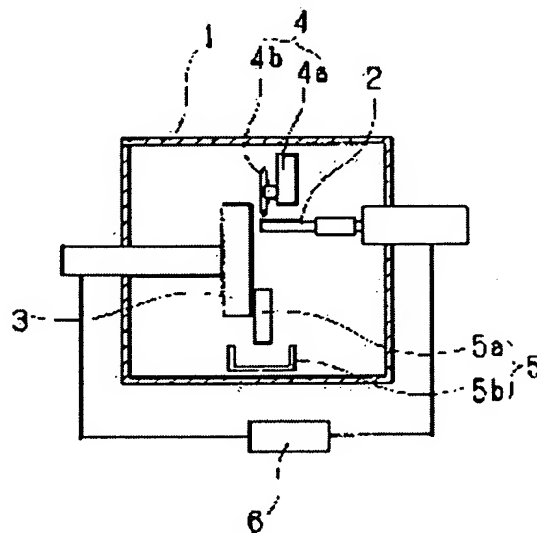
(72)Inventor : NAGAMEGURI TAKESHI
KAMIMURA SASHIRO
YOTANI JUNKO

(54) METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING CARBON NANO-TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the yield of a carbon nano-tube and to dispense with the exchange of a cathode whenever a deposit is formed on the cathode.

SOLUTION: This carbon nano-tube manufacturing method comprises a step to discharge arc between an anode, which consists of a carbon electrode and is arranged in a vessel, and the cathode, which consists of a carbon electrode and is arranged oppositely to the anode in the vessel, a step to gather the deposit formed on the cathode and an anode tip flattening step to flatten the tip of the anode in the vessel before starting the arc discharge at the step to discharge arc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192205

(P 2 0 0 1 - 1 9 2 2 0 5 A)

(43) 公開日 平成13年 7 月 17 日 (2001. 7. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード	(参考)
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101	F 4G046
B01J 19/08		B01J 19/08		G 4G075

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-2091 (P 2000-2091)

(22) 出願日 平成12年 1 月 11 日 (2000. 1. 11)

(71) 出願人 000117940

伊勢電子工業株式会社

三重県伊勢市上野町字和田700番地

(72) 発明者 長廻 武志

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(72) 発明者 上村 佐四郎

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(74) 代理人 100100251

弁理士 和気 操

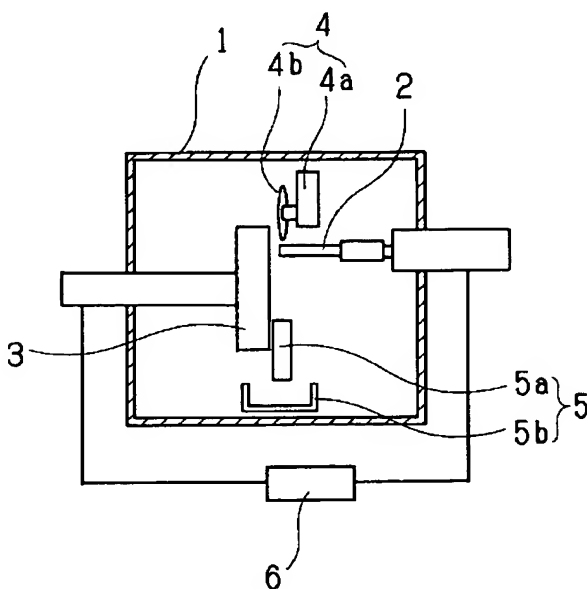
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの収量を上げることができ、また、陰極堆積物生成毎に電極を交換する必要がない。

【解決手段】 容器内に配置された炭素電極からなる陽極と、該陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、上記陰極に生成された堆積物を採取する工程とを備え、上記アーク放電させる工程がアーク放電開始前に陽極の先端部を上記容器内にて平坦化させる陽極先端平坦化工程を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 容器内に配置された炭素電極からなる陽極と該陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、前記陰極に生成された堆積物を採取する工程とを備えたカーボンナノチューブの製造方法において、

前記アーク放電させる工程は、アーク放電開始前に前記陽極の先端部を前記容器内にて平坦化させる陽極先端平坦化工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記陽極先端平坦化工程は、前記陽極を前記陰極に放電しながら押圧する工程であることを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 前記陽極先端平坦化工程は、前記陽極先端部を機械加工する工程であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 前記アーク放電させる工程は、前記陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させて放電させる工程であることを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 前記アーク放電させる工程は、水素ガス雰囲気中で行なうことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 容器内に配置された炭素電極からなる陽極と、該陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極と、この陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させる手段と、前記陰極に生成された堆積物を採取する手段と、前記陽極先端表面を前記容器内にて平坦化する手段とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンナノチューブの製造方法および製造装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、単分子層のグラファイトシートであるグラフェンの一枚を継目のない円筒形に巻いた形状、あるいは複数枚を入れ子状に積層した形状を有するチューブであり、その構造から由来する特異な物性に着目して、材料科学からエレクトロニクスまでの広範囲の分野への適用が期待されている注目すべき新素材である。このカーボンナノチューブは、ヘリウムガスや水素ガス中で 2 本の炭素電極間に直流アーク放電を起こしたときに、陽極側の炭素が蒸発して陰極側の炭素電極表面に凝集した陰極堆積物中に形成される。カーボンナノチューブの製造装置を図 4 により説明する。図 4 は従来の製造装置の構成図である。図 4 に示す

ように、密閉容器 1 中とともに炭素電極からなる陽極 2 と陰極 3 とを配置する。また、陽極 2 は、直線運動を可能とする移動機構により、図 4 の紙面左右方向に移動可能となっている。給電設備 6 により、陽極 2 および陰極 3 にアーク放電に必要な電流が供給される。また、陰極 3 の表面に接触して陰極堆積物を掻き取るための採取刃などの採取部 5 a と、掻き取られた堆積物を集める採取容器 5 b とからなる採取器 5 が設けられている。

【 0 0 0 3 】以上の構成において、陽極 2 と陰極 3 との間隔を 1~2mm 程度とし、給電設備 6 より直流電流を流しアーク放電を起こす。すると、陽極 2 先端の炭素が蒸発し、この蒸発した炭素が再結晶化することにより、陰極 3 先端表面に堆積物が生成する。そして、陰極堆積物と陽極 2 との間を常に 1~2mm 程度と一定に保つように、陰極堆積物の成長とともに移動機構により陽極 2 を移動させることにより、陰極 3 の先端面に陰極堆積物が成長していき、この陰極堆積物内にカーボンナノチューブが生成する。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法においては、カーボンナノチューブの収量が少ないという問題がある。また、カーボンナノチューブの収量が少ないとともに、陽極側の炭素電極先端の変形が大きくなるため陰極堆積物を一度生成する毎に電極を交換しなければならないという問題がある。このため、製造工程の自動化が困難であるという問題がある。

【 0 0 0 5 】本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、カーボンナノチューブの収量を上げることができ、また、陰極堆積物生成毎に電極を交換する必要がないため容易に製造工程を自動化することができるカーボンナノチューブの製造方法およびその製造装置を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、容器内に配置された炭素電極からなる陽極と、該陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、上記陰極に生成された堆積物を採取する工程とを備え、上記アーク放電させる工程がアーク放電開始前に陽極の先端部を上記容器内にて平坦化させる陽極先端平坦化工程を含むことを特徴とする。陽極先端平坦化工程が上記陽極を上記陰極に放電しながら押圧する工程であることを特徴とし、他の陽極先端平坦化工程が上記陽極先端部を機械加工する工程であることを特徴とする。またこれら陽極先端平坦化工程を組み合わせることができる。

【 0 0 0 7 】また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法におけるアーク放電させる工程が上記陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させて放電させる工程であることを特徴とする。また、アーク放電させる工程が水素ガス雰囲気中で行なうことを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0008】本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、容器内に配置された炭素電極からなる陽極と、この陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極と、この陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させる手段と、上記陰極に生成された堆積物を採取する手段と、上記陽極先端表面を平坦化する手段とを備えることを特徴とする。

【0009】カーボンナノチューブの収量が少ない原因を追及したところ、アーク放電の継続により陽極先端形状が変形して、収量が落ちることが分かった。その状態を図5に示す。図5は従来の製造方法におけるアーク放電終了後の状態を示す電極部分の断面図である。陰極3と陽極2とでアーク放電を継続すると、陰極3表面に陰極堆積物7が生成する。陰極堆積物7は外周側に形成されるグラファイトの多結晶体からなる固い殻7aと、その固い殻7aの内部に生成する芯となる堆積物7bと、その芯となる堆積物7b表面に成長した厚さが約0.1～0.3mm程度の表面堆積物7cとから構成される。カーボンナノチューブは、堆積物7bおよび表面堆積物7cの中に含まれている。

【0010】一方、アーク放電終了後の陽極2は、円柱状電極の中心部分2bが内部に凹んだ形状となっていることが分かった。この原因は、アーク放電を継続することにより、周囲のガス雰囲気さらさらされている円柱状電極の周囲部分2cよりも中心部分2bの温度が高くなり、陽極中心部分2bがより蒸発・消耗したものと考えられる。この状態で放電位置を変更して再度アーク放電を開始すると、周囲部分2cからの放電が主として起こり、グラファイトの多結晶体からなる固い殻7aの生成量が増加し、結果としてカーボンナノチューブの収量が低下する。また、陽極2の先端部分の不均一が大きくなると、陰極堆積物生成毎に電極を交換しなければならない。

【0011】本発明は、このような知見に基づきなされたもので、アーク放電終了毎に陽極の先端部を容器内で平坦化させることにより、カーボンナノチューブの含有量に優れた陰極堆積物が得られる。また、陽極の先端を陰極に放電しながら押圧する、および／または陽極先端部を機械加工することで陽極先端の平坦化を行なうことにより、自動化が容易となり、低コスト化が図れる。また、陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させて放電させることにより、堆積物7bおよび表面堆積物7cの量が多くなり、カーボンナノチューブの収量がより上がる。さらにアーク放電を水素ガス中で行なうことにより、不純物であるナノボリヘドロン生成が少なく、高密度で高純度のカーボンナノチューブが得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係るカーボンナノチューブ製造装置を図1により説明する。図1はカーボンナノ

チューブ製造装置の構成図である。密閉容器1内にそれぞれ炭素電極からなる陽極2と陰極3とが対向配置され、また、陽極2の電極先端部を機械的に平坦化するための切断または研磨機4、および陰極に生成された堆積物を採取するための採取器5がそれぞれ密閉容器1内に備えられている。陽極2および陰極3は、それぞれ図示を省略した電流導入端子を経て給電設備6に接続され、アーク放電に必要な電流が供給される。陽極2は、陰極3に対して前進・後退を可能とする移動機構、陰極3自体の回転を可能とする回転機構、および陰極3とのアーク放電位置を変位させる変位機構を備え、図1の紙面左右方向に移動できるとともに自身が回転可能、および陰極3に対して上下左右に変位可能である。移動機構、回転機構および変位機構は、モータ等による自動、あるいは手動による方法など公知の機構を採用できる。

【0013】表面に陰極堆積物が堆積する陰極3は、陽極2の直径より大きな直径の対向面を有し、陰極3自身が不連続的に回転する間欠回転機構を有している。間欠回転機構は、ステップモータ等による自動、あるいは手動による方法など公知の間欠回転機構を採用できる。なお、陽極2を固定して陰極3が移動できるように、あるいは陽極2および陰極3をともに移動できるように構成してもよく、その場合、陽極2と同様の移動機構を陰極3に設ける。

【0014】容器1内には、アーク放電終了後の陽極2先端表面を平坦化する機構が設けられている。平坦化する機構の一つは、切断または研磨機4による方法である。切断または研磨機4のうち、切断機は回転式切断刃などにより、研磨機はグラインダーなどにより行なうことができ、これらは容器1内に設置される。一例として、図1に示すように、切断機4は回転式切断刃4bの回転と上下移動とを制御する制御部4aと、制御部4aに接続されている回転式切断刃4bとから構成され、回転式切断刃4bが回転しながら上下動することにより陽極2の先端部分を切削して平坦化する。

【0015】他の平坦化する機構は接触放電による方法である。この方法を図2により説明する。図2は接触放電による陽極先端平坦化方法を示す図である。円柱状電極の中心部分2bが内部に凹んだ形状となっているアーク放電終了後の陽極2の先端部を、放電しながら陰極3に接触させて押し付ける（図2の矢印方向）。陽極2先端部は円柱状電極の中心部分2bが周囲部分2cよりも内部に凹んだ形状となっているため、周囲部分2cに電流が集中して蒸発する。また押し付ける力により周囲部分2cが削られる。例えば陽極2を回転させながら押し付けることにより、より容易に周囲部分2cが削られる。その結果、陽極2先端部が平坦化する。

【0016】陽極2先端部の平坦化は、切断または研磨機4による方法と、接触放電による方法とを、それぞれ単独で用いてもよく、また両者を組み合わせてもよい。

また、この平坦化は減圧下の容器中で行なわれるため、切り屑がまき散ることもなく、また陰極 3 表面で切り屑が固着することもない。

【0017】平坦化された陽極 2 先端面は、陽極軸に対して垂直面であってもよいが、好ましくは垂直面から僅かに軸中央部分を凸状に加工する。好ましい陽極 2 先端面形状の拡大断面図を図 3 に示す。先端面形状は、軸中央部分が半円球状の凸部 2 a であることが好ましく、その凸部 2 a の高さ L は、陽極 2 で一様にアーク放電ができる程度の高さであればよい。具体的には、例えば、直径 ϕ 10mm 程度の円柱状電極の場合、高さ L は 0.1~1mm である。このように、僅かな凸状とすることにより、アーク放電が偏らず軸中央部分から開始して全体に広がるので均一な陰極堆積物が生成する。軸中央部分を凸状に加工する方法としては、回転式切断刃と陽極軸とに所定の角度を持たせ、かつ陽極軸を回転させながら切断する方法、陰極面と陽極軸とに所定の角度を持たせ、かつ陽極軸を回転させながら接触放電させる方法等がある。

【0018】陰極に生成した堆積物を採取するための採取器 5 は、陰極 3 の表面に接触して陰極堆積物を掻き取るための採取刃などの採取部 5 a と、掻き取られた堆積物を集める採取容器 5 b とからなる。給電設備 6 は、陽極 2 と陰極 3 との間にアーク放電を生じさせるための電力を供給するための装置であり、アーク放電時の電流値を任意に制御調節できる装置であれば使用できる。また、密閉容器 1 内の雰囲気調節するガス導入設備や排ガス排気設備、圧力計等が備えられている。

【0019】次に、上述の製造装置を用いたカーボンナノチューブの製造方法について説明する。まず、密閉容器 1 内を 10^{-3} ~ 10^{-4} Pa 程度の真空度として、ガス導入設備より、水素ガス、窒素ガスと水素ガスとの混合ガス、窒素ガスと酸素ガスとの混合ガス、窒素ガス、二酸化炭素ガス、ヘリウムガスまたはアルゴンガスなどを導入し、密閉容器 1 内の真空度が 10^4 Pa ~ 10^5 Pa 程度となるようにする。

【0020】導入するガスとしては水素ガスが好ましい。水素ガスを用いることにより、カーボンナノチューブが複数個同芯円筒状に筒中心部まで密に積層する構造がみられ、また不純物の一種であるナノポリヘドロン生成が少なくなるなど、高密度で高純度のカーボンナノチューブが得られる。水素ガスを用いる場合の真空度は、6650Pa ~ 39900Pa の範囲内が好ましい。この範囲内であると、高密度で高純度のカーボンナノチューブがより得られる。水素ガス中でアーク放電を行なうと、水素ガスは電極材料の炭素と反応して消費されるので、新しい水素ガスを密閉容器 1 内に連続的に補給しながら、炭化水素化合物となった廃ガスを容器 1 外に排気する。連続的な補給と排気を行なうことにより、真空度を 6650Pa ~ 39900Pa の範囲内に調整する。具体的には、内

容積 8.3 リットルの密閉容器 1 で、真空度を 6650Pa ~ 39900Pa の範囲内に維持するには、水素ガスの流量を 10~50cc/毎秒の範囲とすればよい。また、同量のガスを容器 1 外に排気する。

【0021】次に、陽極 2 が (+) で陰極 3 が (-) に接続された状態で給電設備 6 より直流電圧を印加し、陽極 2 と陰極 3 との間にアーク放電を生じさせる。上記水素ガス中でのアーク放電電流は、放電を継続させて陰極堆積物 7 を成長させることのできる電流であればよく、例えば、陽極の形状、種類、陰極との間隔、雰囲気等によっても異なるが、50~400A/cm²、好ましくは 100~255A/cm² である。

【0022】陽極 2 先端形状として軸中央部分を僅かな凸状とすることにより、陽極 2 の全面での放電が容易に起こりやすくなり、陰極堆積物 7 は陽極 2 とほぼ同じ径で丸く大きなものが生成する。アーク放電が開始された後、陰極堆積物 7 と陽極 2 との間を常に一定の距離、例えば 1mm 程度の距離を保つように、陰極堆積物 7 の成長とともに陽極 2 を後退させていく。所望の大きさにまで陰極堆積物 7 を成長させた後、放電を停止する。

【0023】アーク放電終了後、容器 1 内を大気圧に戻すことなく、変位機構により陽極 2 および陰極 3 とのアーク放電位置を変位させる。次いで、陽極 2 の先端部を容器 1 内にて切断または研磨機 4 により、あるいは接触放電による方法を用いて平坦化する。変位機構により変更された位置で再度上記方法によりアーク放電を行ない陰極堆積物 7 を成長させる。この方法を繰り返すことにより、陰極 3 表面に複数の陰極堆積物 7 がそれぞれ独立して生成する。最後に密閉容器 1 内の真空度を低下させて大気圧に開放し、陰極 3 先端面に成長した陰極堆積物 7 を採取して、その中央部分のカーボンナノチューブを取り出せば、多量のカーボンナノチューブを得ることができる。なお、陰極堆積物 7 の採取も容器 1 内を大気圧に戻すことなく行ない、再度アーク放電を行なえば連続的に多量のカーボンナノチューブが得られる。また、陰極堆積物 7 の採取を陽極 2 表面平坦化前に行ない、その後に陽極 2 表面を平坦化して、アーク放電位置を変位させることなく再度アーク放電を行なうことができる。

【0024】

【実施例】実施例 1

図 1 に示す装置を用いてカーボンナノチューブを製造した。陰極 3 は直径 ϕ 65mm の黒鉛電極を用い、陽極 2 は直径 ϕ 10 mm、長さ 10cm の黒鉛電極を用い、電極間隔は 1mm に設定した。密閉容器 1 内に水素ガスを満たし、その真空度を 13000Pa 程度とした。放電電流を 150A (電流密度 191A/cm²) になるように給電設備 6 を設定してアーク放電を開始した。アーク放電は陽極 2 全面に起った。陽極 2 を後退させることにより陰極 3 先端面に陰極堆積物が生成した。アーク放電は 1 分間継続した。陰極堆積物を採取した後、陽極 2 先端面を研磨機 4

により研磨して平坦化するとともに、陰極 3 を間欠回転させてアーク放電位置を変えて上記条件でアーク放電を行ない生成した陰極堆積物を採取した。この操作を 10 回繰り返して陰極堆積物を採取し、この陰極堆積物を精製してカーボンナノチューブを得た。カーボンナノチューブの収量は後述する比較例に比較して少なくとも 1.5 倍以上あった。

【0025】実施例 2

陰極 3 先端面の平坦化を、アーク放電終了後の陽極 2 先端部を放電電流 150A 程度で放電しながら陰極 3 に押し

10

付けて平坦化する以外は、実施例 1 と同様にしてカーボンナノチューブを得た。カーボンナノチューブの収量は実施例 1 と同様であった。

【0026】比較例 1

陰極 3 先端面の平坦化を行なわないで、かつ陰極 3 を回転せず固定して 10 分間アーク放電を継続する以外は、実施例 1 と同様にしてカーボンナノチューブを得た。陰極堆積物の成長は次第に遅くなり、アーク放電時間の合計は実施例 1 と同様であるにもかかわらず、陰極堆積物の生成量は少なく、またその中のカーボンナノチューブ

20

【0027】

【発明の効果】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、容器内に配置された炭素電極からなる陽極と、該陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極との間にアーク放電させる工程と、上記陰極に生成された堆積物を採取する工程とを備え、上記アーク放電させる工程がアーク放電開始前に陽極の先端部を上記容器内に平坦化させる陽極先端平坦化工程を含むので、陰極堆積物生成毎に電極を交換する必要がない。電極交換が不要

30

となるので、自動化による連続生産が安定してでき、カーボンナノチューブの収量を上げることができ、材料コストと生産コストを下げるができる。

【0028】また、陽極先端平坦化工程が上記陽極を上記陰極に放電しながら押圧する工程であるので、上記陽極先端部を機械加工する工程であるので、あるいはこれ

ら陽極先端平坦化工程を組み合わせるので、陽極先端部の平坦化が容易にでき、また僅かな凸状にしやすい。その結果、よりカーボンナノチューブの収量を上げることができる。

【0029】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法において、アーク放電させる工程が上記陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させて放電させる工程であるので、陰極堆積物中に含まれるカーボンナノチューブの割合を上げることができる。また、アーク放電を水素ガス中で行なうので、高密度で高純度のカーボンナノチューブが得られる。

【0030】本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、容器内に配置された炭素電極からなる陽極と、この陽極に対向配置された炭素電極からなる陰極と、この陰極の表面における放電位置を不連続的に移動させる手段と、上記陰極に生成された堆積物を採取する手段と、上記陽極先端表面を平坦化する手段とを備えるので、カーボンナノチューブを収率よく連続生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】カーボンナノチューブの製造装置の構成図である。

【図 2】接触放電による陽極先端平坦化方法を示す図である。

【図 3】陽極先端面形状の拡大断面図である。

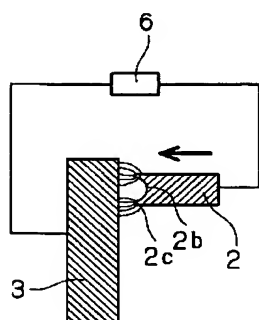
【図 4】従来の製造装置の構成図である。

【図 5】従来方法におけるアーク放電終了後の状態を示す断面図である。

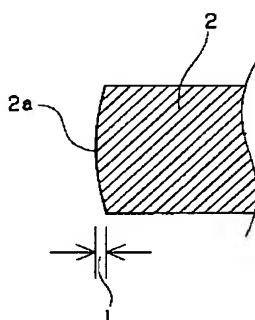
【符号の説明】

- 1 密閉容器
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 切断または研磨機
- 5 採取器
- 6 給電設備
- 7 陰極堆積物

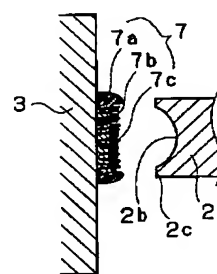
【図 2】



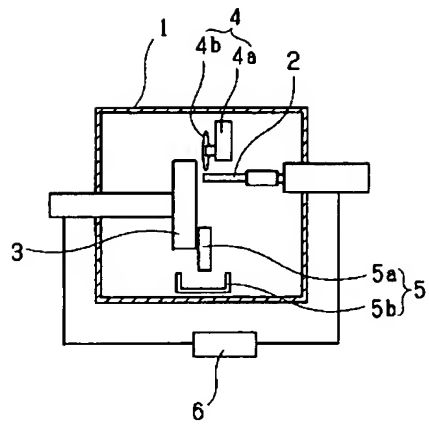
【図 3】



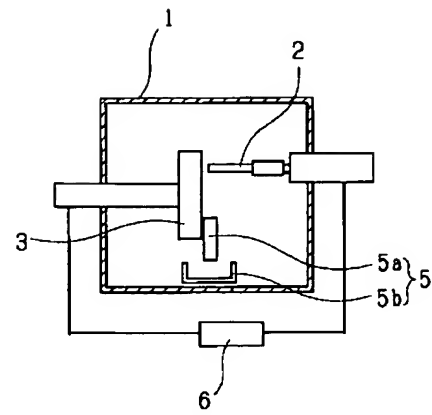
【図 5】



【図 1】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 余谷 純子
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

F ターム(参考) 4G046 CB02 CC06 CC09
4G075 AA27 AA62 BA02 BB02 CA17
CA62 EC21 ED09 EE01 FB03